

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-063821  
(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl.

C01F 11/18  
C08J 5/00  
C08K 9/02  
C08L101/00  
C09C 1/02  
C09C 3/06  
D21H 17/69

(21)Application number : 2001-253938

(71)Applicant : NITTETSU MINING CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.2001

(72)Inventor : MITSUHASHI KOHEI  
TANABE KATSUYUKI

**(54) COMPOSITE PARTICLE OF SILICA-CALCIUM CARBONATE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AS WELL AS COMPOSITE COMPOSITION AND COMPOSITE CONTAINING THE COMPOSITE PARTICLES**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide new composite particles of silica-calcium carbonate having both a characteristic of synthesized silica and a characteristic of aragonite type columnar calcium carbonate, a method for producing the same, as well as a composite composition and a composite containing the composite particles. **SOLUTION:** The method for producing composite particles of silica-calcium carbonate comprises producing the composite particles by having fine synthesized silica particles directly carried and fixed on the surface of the aragonite type columnar calcium carbonate particles having a major axis diameter of 0.5-50  $\mu\text{m}$ , a minor axis diameter of 0.05-5  $\mu\text{m}$ , and an aspect ratio of 5-25, with coexisting of the fine synthesized silica particles having an average particle diameter of the primary particles of 1-100 nm during carbonation reaction of the producing process for the aragonite type columnar calcium carbonate.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-63821

(P2003-63821A)

(43)公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 1 F 11/18  
C 0 8 J 5/00  
C 0 8 K 9/02  
C 0 8 L 101/00

識別記号  
C 0 1 F CER  
C 0 8 J CEZ  
C 0 8 K 9/02  
C 0 8 L 101/00

F I  
C 0 1 F 11/18  
C 0 8 J 5/00  
C 0 8 K 9/02  
C 0 8 L 101/00

コード(参考)  
H 4 F 0 7 1  
C E R 4 G 0 7 6  
C E Z 4 J 0 0 2  
4 J 0 3 7  
4 L 0 5 5

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-253938(P2001-253938)

(22)出願日 平成13年8月24日(2001.8.24)

(71)出願人 000227250

日鉄鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

(72)発明者 三勢 幸平

東京都西多摩郡日の出町平井8-1 日鉄  
鉱業株式会社内

(72)発明者 田辺 克幸

東京都西多摩郡日の出町平井8-1 日鉄  
鉱業株式会社内

(74)代理人 100108741  
弁理士 渡邊 順之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリカー炭酸カルシウム複合粒子及びその製造方法、並びに該複合粒子を含有する複合組成物及び複合体

(57)【要約】

【課題】 合成シリカの特性と、アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの特性とを併せ持つ新規なシリカー炭酸カルシウム複合粒子、その製造方法並びに該複合粒子を含有する複合組成物及び複合体の提供。

【解決手段】 アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの生成過程である炭酸化反応時に、一次粒子の平均径が1～100nmの範囲にある合成シリカ微粒子を共存させることにより、合成シリカ微粒子を長径0.5～50μm、短径0.05～5μm、アスペクト比5～25の範囲にあるアラゴナイト質柱状炭酸カルシウム粒子表面に、直接担持固定させ、シリカー炭酸カルシウム複合粒子を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一次粒子の平均径が1～100nmの範囲にある合成シリカ微粒子が、長径0.5～50μm、短径0.05～5μm、アスペクト比5～25の範囲にあるアラゴナイト質柱状炭酸カルシウム粒子表面に、直接、担持固定されていることを特徴とするシリカー炭酸カルシウム複合粒子。

【請求項2】 合成シリカ微粒子が、コロイダルシリカ及び/又は無水シリカである請求項1に記載のシリカー炭酸カルシウム複合粒子。

【請求項3】 アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの生成過程である炭酸化反応過程に、一次粒子の平均径が1～100nmの範囲にある合成シリカ微粒子を共存させることにより、合成シリカ微粒子を長径0.5～50μm、短径0.05～5μm、アスペクト比5～25の範囲にあるアラゴナイト質柱状炭酸カルシウム粒子表面に、直接、担持固定されることを特徴とするシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項4】 アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの生成が、炭酸ガス化合法による請求項3に記載のシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項5】 炭酸ガス化合法における原料消石灰スラリーの粘度が200～10000mPa·s及び/又は原料消石灰スラリーの濃度が50～250g/Lである請求項4に記載のシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項6】 炭酸ガス化合法における炭酸化を開始する際の消石灰スラリーの温度が25～50°Cである請求項4又は5に記載のシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項7】 炭酸ガス化合法における炭酸ガス含有ガスの導入速度が、消石灰スラリー中に含有される水酸化カルシウム100g当たりCO<sub>2</sub>換算で2.0L/分以下である請求項4ないし6のいずれか1に記載のシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項8】 請求項1もしくは2に記載のシリカー炭酸カルシウム複合粒子、又は請求項3ないし7のいずれか1に記載の製造方法によって製造されるシリカー炭酸カルシウム複合粒子を含有する複合組成物または複合体。

【請求項9】 製紙用塗工顔料または製紙用填料である請求項8に記載の複合組成物。

【請求項10】 高分子材料用填料である請求項8に記載の複合組成物。

【請求項11】 紙又は高分子成形体である請求項8に記載の複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、合成シリカの特性と、アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの特性とを併せ

持つ新規なシリカー炭酸カルシウム複合粒子、及びその製造方法並びに該複合粒子を含有する複合組成物及び複合体に関する、より詳しくは、吸油性、吸水性、高分子との接着性あるいはガス吸収性等の優れた性能を有する合成シリカの特性と、白色度、分散性あるいは捕獲性等の優れた性能を有するアラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの特性とを併せ持つ、新規な構造のシリカー炭酸カルシウム複合粒子、及びその製造方法、並びに該複合粒子を含有する複合組成物及び複合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 工業用無機粉体として用いられている物質には、炭酸カルシウム、シリカ、カオリ、タルク、あるいは酸化チタン等がある。このうちの炭酸カルシウムには、天然に産する結晶質石灰石を粉砕することによって得られる重質炭酸カルシウムと、化学的沈殿反応によって得られる軽質炭酸カルシウム、すなわち合成炭酸カルシウムがある。

【0003】 前者の重質炭酸カルシウムは、破碎、粉碎、分级という比較的簡易な操作で製造できる長所を有する一方、物理的粉碎特有の不規則不定形の粒子となるほか、粒度分布も広く、特定粒子形状、粒子径によってもたらされる特性は弱くなる。これに対して、後者の合成炭酸カルシウムは、化学的沈殿反応によって製造され、その製造条件を調整することによって、粒子の形状や粒子径をコントロールすることが可能である。

【0004】 合成炭酸カルシウムの製造方法には、生石灰の消化によって得られる消石灰スラリーに炭酸ガスを吹き込むことによって炭酸カルシウムを沈殿させる炭酸ガス化合法、塩化カルシウム等の可溶性カルシウム塩の水溶液に炭酸ナトリウム等の可溶性炭酸塩を導入することによって炭酸カルシウムを沈殿させる溶漬法、重炭酸カルシウム水溶液に消石灰を添加することによって炭酸カルシウムを沈殿させる水処理法などが知られている。

【0005】 これら合成炭酸カルシウムの製造においては、消石灰スラリーや塩化カルシウム水溶液などの濃度や温度、炭酸ガスや炭酸塩などを導入する速度（炭酸化反応速度）、攪拌条件や添加剤の使用などの製造条件を調整することによって、様々な粒子形状、粒子径をもった炭酸カルシウムを製造することが可能である。その合

40 成炭酸カルシウムの粒子形状としては、粒子径0.02～0.1μmのコロイド状、粒子径0.1～0.5μmの立方体状、長径1～3μm、短径0.2～1μmの筋鉢状、長径1～3μm、短径0.1～0.5μmの柱状などが挙げられる。

【0006】 また、その結晶系には、カルサイト、アラゴナイト、バテライトが知られており、コロイド状、立方体状及び筋鉢状のものはカルサイト質、柱状のものはアラゴナイト質であることが一般的である。これら合成炭酸カルシウムは、その独特的の粒子形状や粒子径によつてもたらされる優れた特性を活かし、幅広い分野で用い

られている。

【0007】例えば、柱状炭酸カルシウムは、製紙用の塗工顔料や填料として使用されており、塗工顔料としては塗工紙の白色度や光沢などの向上に効果的であるほか、填料としては紙の白色度、不透明度、強度などの向上に優れている。同様に、塗料の体質顔料として使用すると、白色度、不透明度、光沢、塗膜強度を向上させることができる。また、プラスチックやゴムなどの高分子材料用の填料としては、製紙用や塗料用と同様に白色度や不透明度などの効果を有するほかに、柱状という独特的の形状から、補強性にも優れるといった特徴も有している。

【0008】工業用に用いられている合成シリカには、コロイダルシリカ、シリカゲル、無水シリカ、ホワイトカーボンなどがある。コロイダルシリカは、ケイ酸化合物から不純物を除去して無水ケイ酸のソルトとし、pH及び濃度を調節して、ソルトを安定化させることによって得られる球状、連鎖状あるいは不定形等の形状を有する非晶質シリカで、スラリーあるいはソルトとして供給されているものである。

【0009】また、シリカゲルやホワイトカーボンは、ケイ酸ソーダを無機酸で分解することによって得られる含水ケイ酸であり、シリカの微細な一次粒子が凝集した多孔性粒子である。無水シリカは、四塩化ケイ素の加水分解によって得られるもの非晶質シリカで、一次粒子径を数nmにまで微細化できる特徴がある。

【0010】これら合成シリカは、高比表面積、ガス吸着能の高さ、微細性、細かい空隙への透湿性、吸着力、付着力の高さ、高吸油性、粒子の均一性、あるいは高分散性等の優れた特性を活かして、幅広い分野で利用されているものである。例えば、高分子材料の分野では、合成シリカの高分子との接着性の良さを活用して、補強性填料として広く用いられている。

【0011】また、製紙の分野においては、合成シリカの吸油性あるいは吸水性を活用して、インクジェット記録用紙の印刷適性の向上や、新聞用紙のインク裏抜け防止の目的で使用されている。そのほかにも、樹脂の加工性改良剤、サイシング剤、ラテックスの品質改良剤、無機バインダー、金属の表面処理剤、乾燥剤、触媒やその担体等としても利用されている。

【0012】上述したように、炭酸カルシウム、合成シリカは、それぞれ優れた特性を有しており、工業用無機系素材の中でも、最も広く利用されている素材であるといえるが、両者とも優れた特性を有する反面、短所も持ち併せている。例えば、炭酸カルシウムは、ゴム用填料として用いた場合、表面が不活性でゴム分子に対して化学的にも物理的にも親和性が乏しいため、ゴム製品の補強効果に欠ける。

【0013】また、炭酸カルシウムは、製紙用、特に印刷紙用の塗工顔料や填料として用いた場合、インキの吸

收性が合成シリカよりも低いため、インキセッタ性、インキの裏抜け、印刷部の不透明性の点で支障をきたすことがある。更に酸に対する抵抗性に乏しいことから、硫酸バンドを用いる酸性抄紙等、酸性物質との併用が困難である。

【0014】そして、合成シリカは、製紙用塗工顔料として用いた場合、塗工剤の粘度上昇の原因となることから、塗工剤中の高配合が難しいほか、紙の白色度、不透明度、光沢、平滑度、表面強度に与える効果の面では炭酸カルシウムよりも劣っている。またゴム用填料としてもゴム組成物の粘度が著しく高くなることが指摘されている。更に、コロイダルシリカは、溶液の濃度、pH、電解質濃度等の変動、長期保存あるいは有機溶剤等に対する安定性の面で問題を生じことがある。

【0015】また、合成シリカは、炭酸カルシウム等と比較して高価であることも、製品中への高配合や大量使用の妨げとなっている。このような状況のなか、炭酸カルシウムとシリカとを複合化することによって、両者の特性を共有、あるいは両者の欠点を補填する素材を製造する技術あるいはその用途に関する検討が古くから行われており、多くの提案がなされている。

【0016】例えば、炭酸カルシウム粒子表面を無機酸によって活性化し、その表面にケイ酸あるいはケイ酸塩を反応させることによって得られる複合体（特開昭60-72963号公報）、炭酸カルシウム等の粉体と水和ケイ酸との混合物を粉碎することによる複合粉体の製造方法（特公平4-63007号公報）、炭酸カルシウム等の微粒子をケイ酸アルカリ溶液中に分散させ、そこに特定の条件下で鉛酸を添加し、微粒子とケイ酸との複合化する方法（特開平11-107189号公報）等が、シリカと炭酸カルシウムの複合体およびその製造方法として提案されている。

【0017】また、シリカと炭酸カルシウムの複合体の用途としては、農用担体（特開昭60-222402号公報）、ゴム、プラスチック用の顔料（特開平1-34466号公報）、感熱記録材料配合剤（特開昭61-118287号公報、特開昭61-95981号公報）、インクジェット記録用紙の顔料（特開平8-1038号公報）、補強用充填剤（特開平11-29319号公報）等が挙げられる。

【0018】これらの技術は、炭酸カルシウムとシリカの有する特性を生かすという点で、ある程度の効果を見ることができる。しかしながら、特開平4-63007号公報の物理的手段を除き、炭酸カルシウムの表面にシリカを沈殿させ系内にシリカ被覆層を形成しようとするものであり、シリカ微粒子を系外より添加し炭酸カルシウム表面にシリカ微粒子を捕捉固定したものではない。すなわち、これまでの化学的手法による技術では、シリカ微粒子の保有する特徴を生かした製造方法は開示されおらず、炭酸カルシウムとシリカのそれぞれの特徴を

充分活かし切れていないのが実状であった。

【0019】そこで、本発明者らは、合成シリカと炭酸カルシウムとの複合化に関して、検討を進めた結果、合成炭酸カルシウムの生成工程の炭酸化反応過程において合成シリカ微粒子を添加することによって、合成炭酸カルシウム表面に合成シリカ微粒子を直接固着させることができることを見出し、既に特許出願した(特願2000-58272)。

【0020】

【発明の解決しようとする課題】本発明者らは、その後も幅広い用途分野からの様々な要求に応えるべく、シリカと炭酸カルシウムとの複合化に関して研究を続けており、特に炭酸カルシウムの形態がもたらす特性への影響及び形態の制御について検討を重ね、その結果、塗料、プラスチックあるいは紙等の填料あるいは塗工顔料等として利用する際に炭酸カルシウムの形態により、それら用途の特性に適する形態があることを見出し、開発に成功したのが本発明である。

【0021】すなわち、本発明は、吸油性、吸水性、高分子との接着性あるいはガス吸収性等の優れた性能を有する合成シリカの特性、及び白色度、分散性あるいは補強性等の優れた性能を有するアラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの特性とを併せ持ち、製紙用の塗工顔料や塗料、塗料用の体質顔料、プラスチック等の高分子材料用の補強性填料として適切な特性を有し、好適に使用できるシリカ-炭酸カルシウム複合粒子、該複合粒子を含有する複合組成物及び複合体を提供することを解決課題とするものである。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を解決するためのシリカ-炭酸カルシウム複合粒子及びその製造方法、並びに該複合粒子を含有する複合組成物及び複合体を提供するものであり、その複合粒子は、一次粒子の平均径が1~100nmの範囲にある合成シリカ微粒子が、長径0.5~50μm、短径0.05~5μm、アスペクト比5~25の範囲にあるアラゴナイト質柱状炭酸カルシウム粒子表面に、直接、担持固定されていることを特徴としていることを特徴とするものである。

【0023】また、その製造方法は、アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの生成過程である炭酸化反応過程に、一次粒子の平均径が1~100nmの範囲にある合成シリカ微粒子を長径0.5~50μm、短径0.05~5μm、アスペクト比5~25の範囲にあるアラゴナイト質柱状炭酸カルシウム粒子表面に、直接、担持固定させることを特徴するものである。さらに、前記複合組成物及び複合体は、前記シリカ-炭酸カルシウム複合粒子を含有するものである。

【0024】そして、本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子は、合成シリカの持つ吸油性、吸水性、高分子

10

との接着性あるいはガス吸収性等の優れた特性、及びアラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの持つ白色度、分散性あるいは補強性等の優れた特性を併せ有するものであり、特に炭酸カルシウムが柱状形態を有することにより、他の形態の炭酸カルシウムに比較し、それらの性能においてより優れた特性を有している。そのため製紙用塗工顔料や填料として使用した際には、白色度、不透明度、平滑度、光沢、表面強度、印刷適性等の紙の品質向上に効果的であるほか、またプラスチック等の高分子材料の填料としては、特に補強性に優れるといった有効な効果を発揮するものである。

【0025】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態及び詳細について説明するが、本発明は、それらによって限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載によって特定されるものであることをいうまでもない。本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子は、一次粒子の平均径が1~100nmの範囲にある合成シリカ微粒子が、長径0.5~50μm、短径0.05~5μm、アスペクト比5~25の範囲にあるアラゴナイト質柱状炭酸カルシウム粒子表面に、直接、担持固定されていることを特徴とするものである。

【0026】そのシリカ-炭酸カルシウム複合粒子を構成する第一の成分である炭酸カルシウムに関しては、長径0.5~50μm、短径0.05~5μm、アスペクト比5~25の範囲にあるアラゴナイト質柱状炭酸カルシウムであり、それが生成できれば、生成方法には特段の制約はなく、炭酸ガス化合法、溶液法や水処理法などの常法によって生成されるものであれば適用可能である。

30

【0027】アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの粒子径及びアスペクト比については、前記した範囲内で用途に応じて適宜選択することが可能であり、例えば製紙用塗工顔料としては長径0.5~2μm、短径0.05~0.4μm、アスペクト比5~10のものが、塗工紙の品質向上には最も効果的であり、プラスチック用補強性填料としては長径2μm以上で、比較的アスペクト比の小さなものを選択することが望ましい。特に粒子径及びアスペクト比に関し前記した範囲を選択した柱状の形態40とすることにより、種々の用途において優れた特性を発揮するシリカ-炭酸カルシウム複合粒子を提供することができる。

【0028】第二の構成成分であるシリカについては、天然に産出する石英などではなく、何らかの人为的操縦によって製造される合成シリカで、かつ一次粒子の平均径が1~100nmの範囲にあることが必要である。1~100nmの合成シリカであれば、その種類などに特段の制約はなく使用可能であり、例えばコロイダルシリカ、シリカゲル、無水シリカ、ホワイトカーボンなどが使用可能である。なかでも、アラゴナイト質柱状炭酸カル

50

ルシウムとの固着力に優れることから、コロイダルシリカや無水シリカを選択するより好適である。

【0029】そして、本発明のシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法は、アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの生成過程、つまり核形成から成長化に至る過程である炭酸化反応過程において、合成シリカ微粒子を共存させ、合成シリカ微粒子をアラゴナイト質柱状炭酸カルシウム粒子表面に、直接、担持固定させることを特徴とするものである。

【0030】アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムを生成させる方法としては、通常の合成炭酸カルシウムを製造する方法である炭酸ガス化合法、溶液法、水処理法などが適用可能である。なかでも、製造設備が比較的簡易であることや、国内で豊富に産出する石灰石を原料に使用できるといった理由から、炭酸ガス化合法にてアラゴナイト質柱状炭酸カルシウムを生成させることができ望ましい。

【0031】炭酸ガス化合法は、石灰石を焼成して得られる生石灰に、水を加えて消化させ、消石灰スラリーとしたものに、炭酸ガス含有ガスを導入して炭酸カルシウムを沈殿させる方法である。この炭酸ガス化合法においては、原料とする消石灰スラリーの粘度や濃度、炭酸化反応を行なう際のスラリーの温度、炭酸ガス含有ガスを導入する速度（炭酸化反応速度）等の条件を調節することによって、生成する炭酸カルシウムの形態や粒子径を調節することができ好適な方法である。

【0032】本発明において炭酸ガス化合法によりアラゴナイト質柱状炭酸カルシウムを生成させる場合には、その生成条件はシリカー炭酸カルシウム複合粒子の性状に悪影響を及ぼすような他形態の炭酸カルシウムなどが混入しないように調節すればよく、より好適には、以下に示す原料消石灰スラリーの粘度あるいは濃度、炭酸化反応を開始する際の温度、炭酸ガス含有ガスを導入する速度を採用し、柱状炭酸カルシウムを生成させることができ望ましい。

【0033】原料とする消石灰スラリーに関しては、その粘度及び濃度を以下のとおりにするのがよい。すなわち、粘度については、B型粘度計による粘度（この明細書における「粘度」は全てB型粘度計による粘度を指す）を2000~10000mPa·sにするのがよく、望ましくは1000~5000mPa·sにするのがよい。また、濃度については、5.0~25.0g/Lにするのがよく、望ましくは7.5~15.0g/Lとするのがよい。

【0034】前述の粘度及び濃度に関しては、両者とも、前記範囲にするのが望ましいが、粘度及び濃度のいずれか一方のみを前記した範囲にすればよい。このように消石灰スラリーの粘度及び/又は濃度を調節することによって、合成シリカをより均一に分散した担持状態で、かつより担持効率及び担持力に優れた生成物を得る

ことが可能となる。

【0035】また、炭酸化反応を開始する際の消石灰スラリーの温度については、2.5~50°C、より望ましくは30°C~45°Cとすることが好適である。その理由は、2.5°C未満の温度であると、アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムのほかに粒状又は立方体状の炭酸カルシウムが混入しやすくなるからである。逆に50°Cを超えると、共存させたシリカ微粒子の安定性が損われ、シリカ微粒子同士で凝集体を形成してしまい、均一に分散して炭酸カルシウムに囲まれた状態のシリカ微粒子のもつ特性が低減されるからである。

【0036】さらに、炭酸ガスを導入する速度に関しては、炭酸化反応前に存在する消石灰スラリー中に含まれる水酸化カルシウム100gに対して、CO<sub>2</sub>換算で2.0L/min以下とすることがより望ましい。2.0L/minを超える場合、生成するアラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの粒子径あるいはアスペクト比のバラツキが大きくなるばかりでなく、他形態の炭酸カルシウムの混在割合が高くなる傾向にあり、生成物の形状や粒子径などに高い均一性が求められる用途においては問題となることがある。

【0037】アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの生成過程である炭酸化反応過程に、シリカ微粒子を共存させる方法としては、シリカ微粒子を添加することが最も簡便でかつ適切な量のシリカ微粒子を共存させることができるという点で好適である。また、添加による方法以外にも、原料中に予め含有させるなどの方法であってもよい。

【0038】シリカ微粒子を添加する場合、その時期について、炭酸化反応を開始する以前であっても、炭酸化反応を行なっている途中であってもよく、炭酸化反応によりアラゴナイト質柱状炭酸カルシウム粒子が生成する過程に、シリカ微粒子を共存させることのみが要求される。

【0039】ただし、添加の時期が炭酸化反応の終了間際になると、シリカ微粒子の担持効率や担持力が低下する傾向が認められていることから、炭酸化率が95%に達する以前に添加を完了させることができよく、望ましくは、炭酸化率が90%に達する以前に添加を完了させるのがよい。なお、ここでいう炭酸化率とは、次式によつて示されるものである。

炭酸化率 = (炭酸化反応によって生成した炭酸カルシウム中のカルシウム重量) / (反応系内に存在するカルシウムの総重量)

【0040】シリカを添加する際の形態としては、特段の制限はなく、粉体の状態や、水等に分散させた状態など、適宜選択することが可能である。シリカ微粒子をより均一に分散させた状態でアラゴナイト質柱状炭酸カルシウム表面に担持固定させたい場合には、予め水等の分散媒に分散させておいたものを添加することがより望まし

い。その際には、分散媒中にシリカ微粒子の分散を安定させるための分散剤や、pH調節のための酸性物質あるいはアルカリ性物質が含有されている状態であっても何ら差し支えない。

【0041】共存させる合成シリカの量については、シリカ-炭酸カルシウム複合粒子の用途や、シリカ-炭酸カルシウム複合粒子に求められるシリカに由来する特性の度合いによって適宜選択及び調節することが可能であるが、炭酸化反応によって生成するアラゴナイト質柱状炭酸カルシウム100重量部に対して、0.1～5重量部がよく、望ましくは0.5～2.5重量部となるように選択することができる。それは、0.1重量部未満であるとシリカに由来する特性が発現しないことが多い、また逆に50重量部を超えるとアラゴナイト質柱状炭酸カルシウム粒子表面に担持されない遊離状態のシリカが混在してしまうため生成物の性状に悪影響を及ぼすことがあるためである。

【0042】アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの生成過程である炭酸化反応は、炭酸化が終了、すなわち水酸化カルシウムなどのカルシウム源が反応し切るまで行なうことが好ましい。炭酸化の終了については、スラリーのpHを測定することによって容易に確認することができる。例えば、炭酸ガス化合法においては、炭酸化の途中においては未反応の水酸化カルシウムが存在するためスラリーのpHは1.1～1.3とアルカリ性を示すが、炭酸化が終了するとスラリーpHは中性付近にまで低下する。

【0043】炭酸化の終了した後は、本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子は、用途に応じて、スラリー状態のまま、または脱水、乾燥させた乾燥粉の状態として使用することができる。以上のような操作で得られるシリカ-炭酸カルシウム複合粒子は、一次粒子の平均径が1～100nmの範囲にある合成シリカ微粒子が、長径0.5～5μm、アスペクト比5～25の範囲にあるアラゴナイト質柱状炭酸カルシウム粒子表面に、直接、担持固定されたものであり、用途によっては、有機系または無機系の処理剤に表面処理を行ってもよい。

【0044】そして、得られた本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子は、合成シリカの持つ吸油性、吸水性、高分子との接着性あるいはガス吸収性などの優れた特性、及びアラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの持つ白色度、分散性あるいは捕獲性などの優れた特性を併せ有するものであり、様々な用途において優れた特性を発揮する。

【0045】すなわち、本発明では、シリカが固着した炭酸カルシウムに長径0.5～5μm、短径0.05～5μm、アスペクト比5～25の形状を持つアラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの形状を採用することを可能としたものであり、使用する用途や目的により、他の形態の炭酸カルシウムの場合と比較して、種々の優れた特

性が発揮されるものである。

【0046】例えば、他の形態の炭酸カルシウムとして最も一般的なものの一つは紡錘状炭酸カルシウムであり、それは数～数10個の一次粒子の凝集体として得られるのに対して、本発明の複合粒子を形成するアラゴナイト質柱状炭酸カルシウムは、形態が柱状で分散性がよいことから、炭酸カルシウムの特性が効果的に発揮され、高い不透明度、平滑性あるいは光沢度等の特性に優れている。さらには、その形状は、柱状で表面にシリカが固着し凹凸をなす独特のものであり、かつ表面に担持固定されたシリカが高分子との接着性に優れていることから捕獲性などの効果も大きい。

【0047】本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子は、上記したような優れた特性を活用して、幅広い分野での利用が可能である。その利用形態には前述したとおり複合組成物あるいは複合体があるが、前者の複合組成物とは、シリカ-炭酸カルシウム複合粒子を含有する未成形の組成物のことであり、また、複合体とは、未成形の複合組成物を使用して形成した成形体のことであり、具体的にはプラスチック製ケース、プラスチックフィルム、板状ゴム、塗装付き金属あるいは塗装付き木板などが例示される。

【0048】本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子の利用形態の一具体例として、製紙用について述べる。その利用形態としては、塗工顔料及び填料として好適に使用できる。まず、塗工顔料としての利用についてみると、製紙用塗工顔料とは、紙の性状、特に表面特性を向上させる目的で、塗工剤中に含有されるものであり、パインダーやその他の葉剤類と混合され、塗工剤として原紙表面に塗工される。その際に発明のシリカ-炭酸カルシウムを塗工顔料の一部あるいは全部として使用する。

【0049】その結果、本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子を含有する塗工層が形成された紙が製造され、その紙は合成シリカに由来する吸油性や吸水性などの優れた特性と、アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの柱状という独特の形状や高い分散性等に由来する不透明性、白色度、平滑性、光沢、表面強度等の優れた特性を有することになる。したがって、各種印刷用紙や情報用紙等に利用した場合、印刷適性、光学特性、あるいは強度特性に優れた塗工層を有する塗工紙を得ることができるばかりでなく、より少ない塗工量でより高い品質が得られることから、塗工紙の軽量化にも効果的である。

【0050】次いで、製紙用填料としての利用についてみると、製紙用填料とは、紙の品質向上の目的で紙中に内填される物質であり、紙料調製工程においてバルブスラリー中に、サイズ剤や紙力増強剤、歩留向上剤等とともに添加されるものである。この製紙用填料の一部あるいは全部に、本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子を使用することによって、シリカの持つ優れた特性とアラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの持つ優れた特性との

両方を紙に付与することが可能となる。

【0051】つまり、本発明のシリカー炭酸カルシウム複合粒子を製紙用顔料として用いることによって、白色度や不透明度などの光学特性、引張強度や剛度などの強度特性、印刷部の鮮明度などの印刷適性に優れた紙を得ることができる。さらには、より少ない填料でより高い品質が得られることから紙の軽量化にも効果的であるほか、古紙パルプなどの低品質パルプの使用による紙の品質低下を抑制することもできるため、紙及びパルプ資源の有効利用にとっても有意義である。

【0052】なお、本発明でいう複合組成物は、製紙用に関してはシリカー炭酸カルシウム複合粒子を含有する塗工顔料、塗工剤あるいは填料のことを指し、複合体とはこれら塗工顔料、塗工剤もしくは填料を用いて製造された紙又は塗工紙のことを指す。さらに、本発明のシリカー炭酸カルシウム複合粒子を用いて、塗料用ばかりなく、塗料の体質顔料、プラスチックやゴム等の高分子材料の補強性顔料としても有益に利用できる。

【0053】これら高分子材料には、光学特性や強度特性を向上させるために填料が配合されるが、この填料の一部あるいは全部にシリカー炭酸カルシウム複合粒子を用いることによって、複合粒子を形成するアラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの形状及び複合粒子表面の凹凸形状に由来する補強効果と、シリカのもつ高分子との接着性の良さに由来する補強効果との両方が発揮される。併せて、アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの特性、すなわち形態が柱状でかつ分散性が良いことから、高い不透明度や白色度を得ることができるものである。

【0054】

【実施例】本発明の実施例及び比較例を挙げて、更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって何ら限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載によって特定されるものであることはいうまでもない。

【0055】【実施例1】工業用生石灰1.50 gを70°Cに加温した水道水1.0 L中に投入し、2時間攪拌して生石灰を消化させた後、100メッシュフルイにて消化残渣を除去してから、適量の水道水を加えて、濃度7.4 g/L、粘度が4500 mPa·sの消石灰スラリー2.0 Lを調製した。

【0056】消石灰スラリーの温度を30°Cに調節した後、攪拌しながら、炭酸ガスと空気との混合ガス(CO<sub>2</sub>濃度2.5%)を0.60 L/min(水酸化カルシウム1.00 gに対して、CO<sub>2</sub>換算で0.10 L/min)の速度で導入して、炭酸化反応を開始した。炭酸化開始から30分が経過した時点(炭酸化率11%)で、粒子径50 nmのコロイダルシリカ(日産化学工業製、スノーテックス20 L)1.00 g(シリカ分として2.0 g)を添加し、その後も攪拌しながら炭酸ガスの導入を30分間続けた。得られた生成物を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、長径1.0~3.0 μm、短径0.2~0.4 μm、アスペクト比7~15の柱状炭酸カルシウム粒子と、シリカ微粒子の凝聚体とが観察されたが、それぞれは独立した状態で、複合化はほとんどしていなかった。

【0057】【実施例2】工業用生石灰1.50 gを70°Cに加温した水道水1.0 L中に投入し、30分間攪拌して生石灰を消化させた後、100メッシュフルイにて消化残渣を除去してから、適量の水道水を加えて、濃度9.2 g/L、粘度が1800 mPa·sの消石灰スラリー2.0 Lを調製した。

【0058】【実施例3】工業用生石灰1.50 gを70°Cに加温した水道水1.0 L中に投入し、30分間攪拌して生石灰を消化させた後、100メッシュフルイにて消化残渣を除去してから、適量の水道水を加えて、濃度9.2 g/L、粘度が1800 mPa·sの消石灰スラリー2.0 Lを調製した。

【0059】消石灰スラリーの温度を40°Cに調節した後攪拌しながら炭酸ガスと空気との混合ガス(CO<sub>2</sub>濃度2.5%)を1.5 L/min(水酸化カルシウム1.00 gに対して、CO<sub>2</sub>換算で0.20 L/min)の速度で導入して、炭酸化反応を開始した。炭酸化開始から60分が経過した時点(炭酸化率4.3%)で、粒子径20 nmのコロイダルシリカ(日産化学工業製、スノーテックス20 L)5.0 g(シリカ分として10 g)を添加し、炭酸化反応を維持させ、スラリーのpHが7に達した時点で反応を終了させた。

【0060】得られた生成物を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、長径1.5~3.0 μm、短径0.2~0.4 μm、アスペクト比7~15の柱状炭酸カルシウム粒子表面に、シリカ微粒子が担持固定させていることが確認された。また、粉末X線回折により鉱物同定を行ったところ、炭酸カルシウムの結晶系はアラゴナイトが主であることが確認された。

【0061】【比較例1】消石灰スラリーの調製及び炭酸化反応の条件を実施例1と同様にして炭酸化反応を開始し、その反応をスラリーのpHが7に達するまで維持した。pHが7に達した時点で粒子径50 nmのコロイダルシリカ(日産化学工業製、スノーテックス20 L)1.00 g(シリカ分として2.0 g)を添加し、その後も攪拌しながら炭酸ガスの導入を30分間続けた。得られた生成物を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、長径1.0~3.0 μm、短径0.2~0.4 μm、アスペクト比5~8の柱状炭酸カルシウム粒子と、シリカ微粒子の凝聚体とが観察されたが、それぞれは独立した状態で、複合化はほとんどしていなかった。

【0062】【比較例2】工業用生石灰8.0 gを70°Cに加温した水道水1.0 L中に投入し、30分間攪拌して生石灰を消化させた後、100メッシュフルイにて消化残渣を除去してから、適量の水道水を加えて、濃度3.7 g/L、粘度が60 mPa·sの消石灰スラリー2.0 Lを調製した。

【0063】消石灰スラリーの温度を25°Cに調節した後、攪拌しながら、炭酸ガスと空気との混合ガス(CO<sub>2</sub>濃度2.5%)を0.89 L/min(水酸化カルシウム1

50 g)得られた生成物を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、長径1.0~2.0 μm、短径0.2~0.3 μm、アスペクト比5~10の柱状炭酸カルシウム粒子表面に、シリカ微粒子が担持固定させていることが確認された(図1)。また、粉末X線回折により鉱物同定を行ったところ、炭酸カルシウムの結晶系はアラゴナイトが主であることが確認された。

0.0 gに対して、CO<sub>2</sub>換算で0.30 L/分)の速度で導入して、炭酸化反応を開始した。炭酸化開始から10分が経過した時点(炭酸化率11%)で、粒子径5.0 nmのコロイダルシリカ(日産化学工業製、スノーテックス20 L)5.0 g(シリカ分として1.0 g)を添加し、炭酸化反応を繼續させ、スラリーのpHが7に達した時点で反応を終了させた。

【0064】得られた生成物を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、長径1.2~2.0 μm、短径0.3~0.5 μmの紡錘状炭酸カルシウムの5~10 μmの凝聚粒子表面に、シリカ微粒子が担持固定されていることが確認された。また、粉末X線回折により物質同定を行ったところ、炭酸カルシウムの結晶系はカルサイトであることが確認された。

【0065】[利用実施例1、2]実施例1で得られた生成物(利用実施例1)及び実施例2で得られた生成物(利用実施例2)を、それぞれ塗工顔料として、該塗工顔料100重量部、スチレンブタジエンラテックス10重量部、ポリアクリル酸ソーダ系分散剤0.2、2重量部(いずれも固形分として)を、カウレス分散機にて、イオン交換水中に分散させた後、適量のアンモニア水及びイオン交換水を加えて、pHが9.5で固形分濃度が4.5重量%の製紙用塗工剤を調製した。坪量6.5 g/m<sup>2</sup>の原紙上に、前記調製した製紙用塗工剤を自動塗工装置(テスター産業製)を用いて、片側のみに塗工した後ドライヤーにて乾燥して、約1.2 g/m<sup>2</sup>の塗工層\*

\*を有する塗工紙を作製した。

【0066】[利用比較例1~3]比較例2で得られた生成物(利用比較例1)、市販の柱状炭酸カルシウム(利用比較例2)及び市販の紡錘状炭酸カルシウム(利用比較例3)を、それぞれ塗工顔料として、利用実施例1と同様の操作で、塗工剤の調製及び塗工紙の作製を行なった。

【0067】[製紙用塗工顔料としての評価]実施例、比較例の生成物、及び市販の合成炭酸カルシウムを、製紙用塗工顔料として評価すべく、印刷後不透明度や印刷適性などの指標となる吸油量の測定(JIS K5101に準拠)を行った。さらに、利用実施例及び利用比較例にて作製した塗工紙について、白紙不透明度(JIS P8138に準拠)及び平滑度(JIS P8119に準拠)の測定を行った。

【0068】前記した吸油量、白紙不透明度及び平滑度の測定結果は、表1に示すとおりである。なお、この吸油量は、紙のインク吸収性の指標となる因子であり、吸油量の高い塗工顔料を用いて塗工された紙は、印刷後不透明度や、インクセッタ性、印刷鮮明度等の印刷適性に優れたものとなる。表1から明らかのように、本発明のシリカ炭酸カルシウム複合粒子は、吸油量が高く、またそれが塗工された紙は白紙不透明度及び平滑度が優れている。

#### 【0069】

##### 【表1】

使用した塗工顔料 /作製した塗工紙	シリカ量 (※1)	塗工顔料の 吸油量 (アミニ油)	塗工紙の 白紙不透明度	塗工紙の 平滑度
g	mL/100g	%	sec	
実施例1 /利用実施例1	10.0	5.8	92.8	6.2
実施例2 /利用実施例2	4.0	4.9	93.0	6.3
比較例2 /利用比較例1	10.0	6.3	91.5	2.9
柱状炭酸カルシウム /利用比較例2	—	3.7	93.0	6.0
紡錘状炭酸カルシウム /利用比較例3	—	4.5	91.4	3.0

(※1) シリカ量: 炭酸カルシウム100 gに対するシリカ重量

【0070】すなわち、本発明の複合粒子を塗工した紙では、合成シリカの持つ吸油性と、アラゴナイト質柱状炭酸カルシウムの持つ独特の形状や分散性などの特性の

両方が発揮されることがわかる。より具体的には、その塗工紙ではシリカの吸油性により印刷後不透明度や印刷適性の向上が、またアラゴナイト質柱状炭酸カルシウム

の独特の形状及び分散性等により、白紙不透明度及び平滑度に優れた塗工紙を得ることが可能となるものである。

## 【0071】

【本発明の効果】本発明のシリカー炭酸カルシウム複合粒子は、合成シリカの持つ吸油性、吸水性、高分子との接着性あるいはガス吸収性等の優れた特性と、アラゴナイト質柱状炭酸カルシウム由来する白色度、分散性あるいは補強性等の優れた特性とを併せ持つことになる。

【0072】特に、複合粒子を形成する炭酸カルシウムが柱状で分散性に優れ、かつその表面にシリカが固定されていることから、製紙用塗工顔料として利用すれば、白色度、不透明度、平滑度、光沢、表面強度、印刷適性等に優れた塗工紙を得ることができ、また製紙用顔料と\*

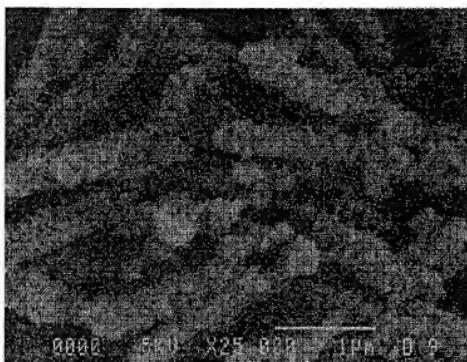
\*として利用すれば、白色度、不透明度、印刷適性等に優れた紙を得ることができる。

【0073】さらに、ゴムやプラスチック等の高分子材料用の填料として利用した場合には、複合粒子は、表面が凹凸で、炭酸カルシウムが柱状で分散性に優れ、かつシリカが高分子との接着性に優れていること等から、シリカー炭酸カルシウム複合粒子を含有する組成物は取扱性に優れ、形成されたプラスチックフィルム、板状ゴム等の複合体、あるいは複合体に形成された塗膜等は補強性に優れたものとなる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたシリカー炭酸カルシウム複合粒子の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.?

識別記号

F I

データコード(参考)

C 0 9 C 1/02

C 0 9 C 1/02

3/06

3/06

D 2 1 H 17/69

D 2 1 H 17/69

Fターム(参考) 4F071 AA12 AB21 AB26 AE17  
4G076 AA02 AA16 AB09 BA34 BF05  
CA02 CA29  
4J002 AA001 DJ016 FD016 GH01  
GK04  
4J037 AA10 CA24 EE03 EE16 EE43  
FF04 FF15  
4L055 AG12 AG18 AG63 AG76 AG89  
AG94 AG98 AH01 AH02 AH37  
AJ04 BE08 EA16 EA26 FA12  
FA30 GA19